

## DETERMINACIÓN DE TITANIA DE EUROPIO ( $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ ) A PARTIR DE SINTERIZADOS DE ELECTROCERÁMICOS BASE $\text{BaTiO}_3$

J. P. Hernández-Lara<sup>1,\*</sup>, M. Pérez-Labra<sup>1</sup>, F. R. Barrientos-Hernández<sup>1</sup>, A. Hernández-Ramírez<sup>2</sup>, M. Reyes-Pérez<sup>1</sup>, J. Cesar Juárez-Tapia<sup>1</sup>, J. Luis Martínez-Gómez<sup>1</sup>, C. C. Gutiérrez-Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Mineral de la Reforma código postal 42184, Hidalgo México. juanp\_hernandezlara@hotmail.com

<sup>2</sup>Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)-IPN. Zacatenco, código postal 07738, México D.F. México. aurelioh@hotmail.com

\* Autor de correspondencia: juanp\_hernandezlara@hotmail.com

### RESUMEN

Los electrocerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  policristalinos dopados con europio fueron sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido. La molienda de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control y composiciones de  $x=0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20$  y  $0.35$  % en peso de  $\text{Eu}^{3+}$ . Los polvos precursores con tamaño de partícula de  $50.22 \mu\text{m}$  para  $\text{TiO}_2$ ,  $11.29 \mu\text{m}$  para  $\text{BaCO}_3$  y  $7.083 \mu\text{m}$  para  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  fueron mezclados y calcinados a  $800^\circ\text{C}$  y sinterizados a  $1100$  y  $1200^\circ\text{C}$  por 5 hrs. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal predominante para bajas composiciones, y la fase secundaria ortorrómbica  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  (óxido de titanio y europio) fue determinada para mezclas con altas concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$ . El estudio de  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  es de particular interés debido a sus propiedades de fotoluminiscencia.

**Palabras Clave:**  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , electrocerámicos, fotoluminiscencia.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de titanio lantánidos que cristalizan en una estructura tipo pirocloro con fórmula general  $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  (Re= Tierras Raras) han sido ampliamente investigados en los últimos años por sus interesantes propiedades física y químicas [1,2]. Los lantánidos o sus componentes de óxido que tienen secciones transversales de absorción de neutrones relativamente grandes, compuestos de Europio, Disproso y Gadolinio, incluyendo  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ , se han considerado posibles candidatos para el uso en reactores nucleares [3-5].

La introducción de iones lantánidos como centros de luminiscencia en variedad de redes ofrece mejoras en los materiales luminiscentes, sin embargo, los cristales de pirocloro ideales como  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  no prometen una emisión de luz intensa. Esto se debe a que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  normalmente están situados para el sitio centrosimétrico en la red cúbica del pirocloro [6].

Muchos tipos de estructuras se han asociados con composiciones de tipo  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$  (o  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Z}$ ). El pirocloro es uno de los que ha recibido una considerable atención desde el

descubrimiento por Cook y Jaffe en 1953 [7], que el pirocloro  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  exhibió las propiedades de ferroelectricidad [8].

La estructura tipo pirocloro primero fue determinado por Gaertner [9], en 1930 que pertenece al grupo espacial  $\text{Fd } 3\text{m}(\text{O}7)$ . Se ha descrito de diferentes maneras, fue descrito como un derivado de fluorita por Cook y Jaffe [7], como dos redes Interpenetrantes [10], y como una red de octaedros enlazados de esquina a esquina con los cationes A que llenan los intersticios [11].

Otra de las propiedades del pirocloro  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  es la fotoluminiscencia que ha sido reportado por varios autores [12-15]. Sin embargo, la literatura no detalla datos experimentales de fotoluminiscencia sobre sus propiedades de excitación y dependencia de la temperatura.

El óxido de titanio-Europio  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  cristaliza en la estructura ortorrómbica en esta investigación se reportan la síntesis y caracterización de  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ .

Titania de europio fue sintetizada por la síntesis de reacción en estado sólido, la mezcla de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . El propósito de este trabajo es estudiar la formación de titania de europio ( $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ ) en composiciones  $x=0.001-0.35$  % en peso de  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los electrocerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  fueron sintetizadas utilizando la síntesis de reacción en estado sólido o también conocida como mezcla de óxidos de acuerdo al mecanismo  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ; la molienda,  $\text{BaCO}_3$  (Sigma-Aldrich N° CAS 513-77-9, 99,9%),  $\text{TiO}_2$  (Sigma-Aldrich, CAS No.13463-67-7 99,9%), y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,9%) se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control durante 25 minutos y composiciones de  $x= 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20$  y  $0.35$  % en peso de  $\text{Eu}^{3+}$ . Los polvos precursores ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) se secaron a  $300$  °C en una mufla LINDBERG. La mezcla de los polvos se colocó en un crisol de alúmina y se calcinaron a  $800$  °C durante 12 hrs. Posteriormente se sinterizaron en un crisol de alúmina a  $1100$  y  $1200$  °C durante 5 horas en un horno FURNACE THERMOLYNE modelo 46200.

La caracterización de los polvos sinterizados a  $1100$  y  $1200$  °C se realizó por difracción de rayos X en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 FOCUS. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal predominante para bajas composiciones, y la titania de europio  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  (óxido de titanio y europio) fue determinada para mezclas con altas concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos sinterizados a  $1100$  °C. El patrón muestra que en las composiciones  $x= 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20$  y  $0.35$  % en peso  $\text{Eu}^{3+}$  se forma  $\text{BaTiO}_3$  cúbico con parámetros de red  $a= 4.031, b=4.031, c=4.031$ , grupo espacial  $\text{Pm}3\text{m}$  (JCPDS 310171) y  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal con parámetros de red  $a= 3.994, b= 3.994, c= 4.038$ , grupo espacial  $\text{P}4\text{mm}$  (JCPDS 050626). Los picos principales de  $\text{BaTiO}_3$  cubico se encuentran en las posiciones  $2\theta \approx 26.5^\circ, 34.5^\circ, 46.5^\circ, 56.3^\circ, 60.4^\circ, 64.3^\circ, 78.8^\circ$  y para  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal  $2\theta \approx 33.7^\circ, 45.7^\circ$ , en este patrón indica que aún no es una fase consolidada ya que aún hay remanente de  $\text{Eu}^{3+}$  en las posiciones  $2\theta \approx 34.6^\circ$  para las composiciones  $x= 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20, 0.35$  y  $2\theta \approx 39.2^\circ, 56.3^\circ$  para las composiciones  $x= 0.05, 0.15, 0.20$  y  $0.35$ , con una estructura cubica y parámetros de red  $a=10.8683, b=10.8683, c=10.8683$ , grupo espacial  $\text{Ia}-3$  (JCPDS 340392).

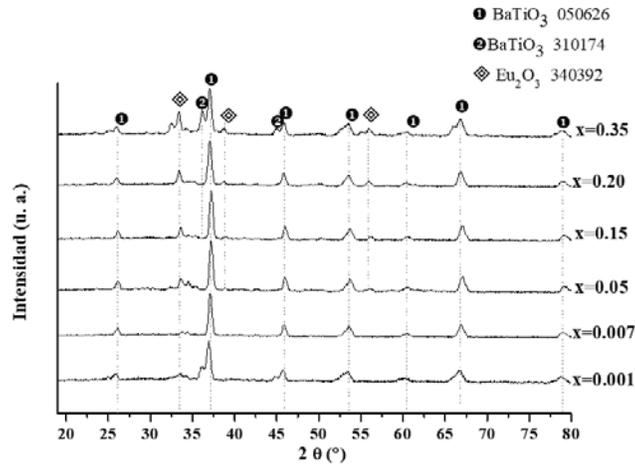


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X en los polvos sinterizados a 1100 °C. X=0.001-0.35 % en peso de Eu<sup>3+</sup>.

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvos sinterizados a 1200 °C. En el patrón se pueden observar que en las composiciones x= 0.001, 0.007, 0.05, 0.15, 0.20 y 0.35 % en peso Eu<sup>3+</sup> se forma BaTiO<sub>3</sub> tetragonal con parámetros de red a= 3.994, b= 3.994, c= 4.038, grupo espacial P4mm (JCPDS 050626) ya consolidado debido a que ya no existe remanente de precursores, pero cristaliza la fase titanio de europio (Eu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) debido a que el sistema llegó al límite de solubilidad en la composición x=0.15, conforme se aumenta el dopante también aumenta la intensidad del pico de la fase Eu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> hasta la composición x = 0.35 en la posición 2θ≈25.6°, y para la composición x = 0.35 en las posiciones 2θ ≈ 29.7°, 34.3°, 47.4° (JCPDS 221100). De acuerdo a lo reportado por W. M. Yen y M. J. Weber [6], el óxido de titanio-europio Eu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> tiene una estructura tipo pirocloro, cristaliza en la estructura ortorrómbica y presenta propiedades de luminiscencia, Sin embargo, la literatura no detalla datos experimentales de fotoluminiscencia sobre sus propiedades de excitación y dependencia de la temperatura.

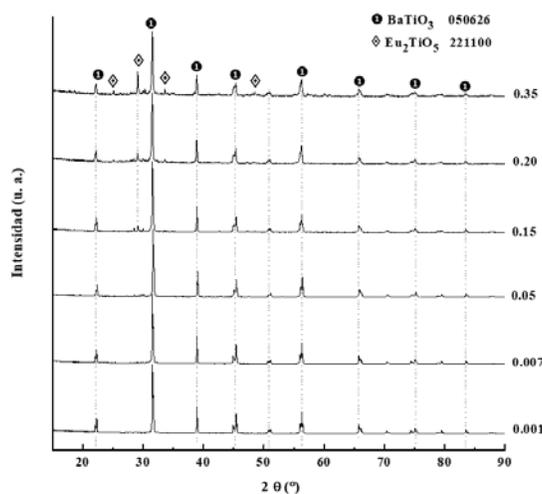


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X en los polvos sinterizados a 1200 °C. X=0.001-0.35 % en peso de Eu<sup>3+</sup>.

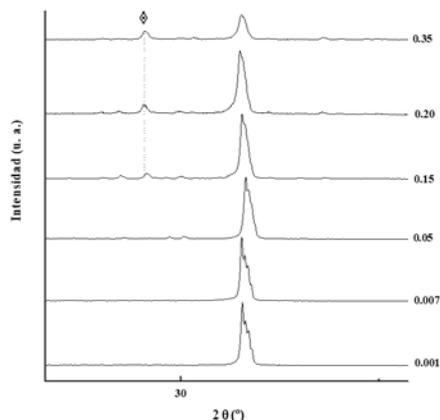


Figura 3. Difractogramas DRX de polvos sinterizados a 1200 ° C para diferentes valores de x. Ampliación 26-35°

En la Figura 3 puede observarse una ampliación de los espectros DRX  $2\theta=26-35^\circ$  donde se muestra la formación de la fase  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  (JCPDS 221100), esta fase, como se ha mencionado cristaliza cuando el contenido de  $\text{Eu}^{3+}$  fue mayor a  $x = 0.15$  % en peso de europio en la posición  $2\theta \approx 29.11$  y conforme se aumenta el contenido del dopante la intensidad del pico aumenta esto es debido a que la red se expande por la diferencia de los radios iónicos de  $r(\text{Eu}^{3+}) = 1.12 \text{ \AA}$ , y el titanio  $r(\text{Ti}^{4+})=0.68$ .

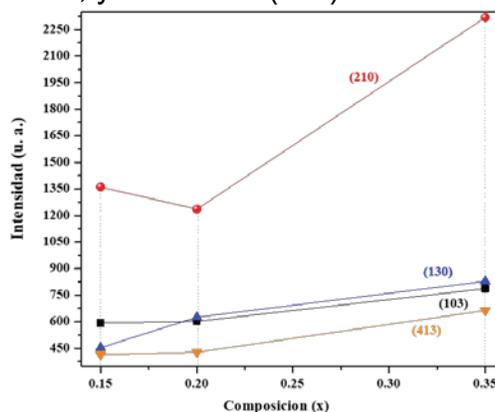


Figura 4. Grafica de Intensidad vs Composición los planos (103), (130), (210), (413) de los polvos sinterizados a 1200 °C.

En la Figura 4 se puede observar la intensidad de los planos (103), (130), (210) y (413) en las composiciones  $x=0.15$ ,  $0.20$  y  $0.35$  para la fase secundaria  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$  relacionada con los espectros de la Figura 2. Conforme aumenta el contenido del dopante la intensidad del pico aumenta esto es debido a que la red se expande. El plano (210) se corresponde el pico característico del  $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ , y este sigue aumentando con una gran intensidad comparado con los planos (103), (130) y (413).

#### 4. CONCLUSIONES

Los patrones de difracción de rayos X para los polvos sinterizados a 1100 °C revelan la presencia de  $\text{BaTiO}_3$  Cúbico y tetragonal. Existe la presencia de remanente de  $\text{Eu}^{3+}$  en los patrones de difracción en las muestras sinterizadas a 1100°C. La formación de  $\text{BaTiO}_3$  cúbico y tetragonal en los polvos sinterizados a 1100°C aun no es una fase consolidada

debido a que hay presencia de remanente de  $\text{Eu}^{3+}$ . Los patrones de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  muestra la formación de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal como una fase consolidada debido a que ya no hay presencia de remanentes de  $\text{Eu}^{3+}$ . Se puede observar la formación de titanía de europio ( $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ ) en las muestras sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$ , en la composición  $x = 0.35$  para las posiciones  $2\theta \approx 25.6^\circ$ , y para la composición  $x=0.35$  en las posiciones  $2\theta \approx 29.7^\circ$ ,  $34.3^\circ$ ,  $47.4^\circ$  (JCPDS 221100). La fase titanía de europio ( $\text{Eu}_2\text{TiO}_5$ ), tiene una estructura tipo pirocloro y cristaliza en la estructura ortorrómbica.

### AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESIQIE-IPN y al Dr. Aurelio Hernández Ramírez por su apoyo brindado durante la estancia de Investigación realizada en ESIQIE-IPN.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Mrazek, J. Surynek, S. Bakardjieva, J. Bursík, and I. Karsík. *J. Cryst. Growth*, 391 [1] (2014) 25–32.
- [2] T. Orihashi, T. Nakamura, S. Adachi. *J. Am. Ceram. Soc.*, (2016) 1–8.
- [3] K. V. Syamala, G. Panneerselvam, G. G. S.b Subramanian, and M. P. Antony. *Thermochim. Acta*, 475 [1–2] (2008) 76–9.,
- [4] R. Kandan, B. P. Reddy, G. Panneerselvam, and K. Nagarajan. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112 [1] (2013) 59–61.
- [5] J. Zhang, F. Zhang, M. Lang, F. Lu, J. Lian, and R. C. Ewing. *Acta Mater.*, 61 [11] (2013) 4191–9.
- [6] W. M. Yen and M. J. Weber, *Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties*. CRC, Boca Raton, FL, 2004.
- [7] W.R. Cook and H. laffe, *Phys. Rev.* 89, (1953) 1297.
- [8] R. A. McCauley. *Journal of Applied Physics*. 51. (1980) 290.
- [9] H. von Gaertner, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Palaeontol.* (1930) 1.
- [10] A. Sleight. *Inorganic Chemistry*. 7, (1968) 1704.
- [11] A. Bystrom. *Ark. Kemi Mineral. Geol.* 18A. 1(1945).
- [12] M. Faucher and P. Caro. *J. Solid State Chem.*, 12 [1–2] (1975) 1–11.
- [13] P. A. M. Berdowski and G. Blasse. *J. Solid State Chem.*, 62 [3] (1986) 317–27.
- [14] J. Mrazek, M. Surynek, S. Bakardjieva, J. Bursík, J. Probstova, and I. Kask. *J. Alloys Compd*, 645 [5] (2015) 57–63.
- [15] A. Garbout, N. Kallel-Kchaou, and M. Ferid. *J. Lumin.* 169, (2016) 359–66.